

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-317575**
(43)Date of publication of application : **26.12.1988**

(51)Int.CI. **C09J 3/14**
C09J 3/16

(21)Application number : **62-151404** (71)Applicant : **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**
(22)Date of filing : **19.06.1987** (72)Inventor : **IKEDA YORINOBU**
WATABE YASUHISA
ITO TOSHIYUKI
TADENUMA HIROSHI

(54) AQUEOUS TACKY AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled pollution-free composition bondable even to low- temperature articles or faces having the wet surface by dropwise condensation, etc., by adding polyethyloxazoline to an emulsion of acrylic copolymer.

CONSTITUTION: The aimed aqueous tacky agent composition having excellent adhesiveness to faces of dropwise condensation, obtained by adding (D) 5W100 pts.wt. polyethyleneoxazoline to 100pts.wt. emulsion of acrylic copolymer having ≤-40°C glass transition point prepared by polymerizing (A) 50W97.9wt.% (meth) acrylic acid ester containing 4W12C alkyl group with (B) 0.1W10wt.% α,β-unsaturated carboxylic acid and (C) 2W49.9wt.% monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

L3 ANSWER 15 OF 30 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1989-044060 [06] WPIX
DNC C1989-019456
TI Aq. adhesive compsn. used for labels - prep'd. by adding poly ethyl oxazoline to acrylic copolymer emulsion obtd. by polymerising (meth)acrylic ester with unsatd. carboxylic acid.
DC A14 A81 G03
PA (JAPS) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
CYC 1
PI JP 63317575 A 19881226 (198906)* 6p
ADT JP 63317575 A JP 1987-151404 19870619
PRAI JP 1987-151404 19870619
IC C09J003-14
AB JP 63317575 A UPAB: 19930923
The adhesive compsn. is prep'd. by adding 5-100 (pref. 10-70) pts.wt. by solid of polyethyl oxazoline to 100 pts.wt. by solid of emulsion of acrylic copolymer having a glass transition point of below -40, pref. below 50 deg.C which is obtd. by polymerisation of 50-97.9 (pref. 60-95) wt.% of (a) (meth)acrylic ester with 4-12C alkyl gp., 0.1-10 (pref. 3-5) wt.% of (b) alpha,beta-unsatd. carboxylic acid and 2-49.9 wt.% of (c) other copolymerisable monomers.
Pref. (a) are butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.. Pref. (b) are acrylic, itaconic and maleic acids. (c) Includes methyl(ethyl, isopropyl, hydroxyalkyl) (meth)acrylate, methoxyethyl (ethoxyethyl) acrylate, glycidyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide, styrene, acrylonitrile, N-methylol acrylamide, vinyl acetate, etc..
ADVANTAGE - The aqueous adhesive compsn. has high bonding power even on low temp. articles and wet surface. It is useful for adhesive tapes and labels.
0/0
FS CPI
FA AB
MC CPI: A04-F01A1; A05-J; A05-J07; A07-B02; A12-A05; A12-A05B1; G03-B02D1; G03-B02E

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-317575

⑫ Int.Cl.¹
C 09 J 3/14
3/16識別記号
J D D
J G E序内整理番号
6681-4J
6681-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水性粘着剤組成物

⑮ 特 願 昭62-151404

⑯ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑰ 発明者 池田 賴信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 渡部 康久 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 伊藤 俊之 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑰ 発明者 萝沼 博 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑰ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑰ 代理人 弁理士 山下 穎平

明細書

1. 発明の名称

水性粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(a) 炭素数が4乃至12のアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル50~97.9重量%、

(b) α, β不飽和カルボン酸0.1~1.0重量%、

(c) 上記单量体と共重合可能な他の单量体2~49.9重量%、

を重合してなるガラス転移点が-40℃以下のアクリル共重合体のエマルジョンを固形分として100重量部に割りボリエチルオキサゾリンを5(固形分)乃至100重量部を含むことを特徴とする水性粘着剤組成物

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘着性のラベル、シート、シールなどを(以下、これをラベル類という)や粘着テープに

用いられる水性粘着剤組成物に関する。

(従来の技術)

近年、テープ粘着ラベルは広く普及し、事務、製造、流通、運輸、医療その他で広範囲に使用されている。これらラベルやテープに用いられる粘着剤には、アクリル酸エステルを溶剤中で重合して得られる溶剤系粘着剤、アクリル酸エステルを水相で乳化重合して得られる水性(エマルジョン系)粘着剤とがよく知られている。

これらのうち、溶剤系粘着剤は、これをラベル、テープ等に塗布する工程において、その中に含まれる溶剤がもたらす火災、あるいは大気汚染、水質汚染等の問題があるため、近年解公害の水性粘着剤に替わりつつある。

一方、ラベル、テープ類の適用範囲も広がり、低温への接着、ボリオレフィンなどの難接着性接着体への接着、粗面への接着などが要求されている。さらに冷凍食品の普及に伴い、物品への結氷の貼り付けや低温物品の結氷の解消が増えてきている。これら冷凍食品あるいは低温で保存する物品にラベ

特開昭63-317575(2)

ルやテープ類を貼る場合、低温から車體に戻すことがあります。その際被着面が凍結する。溶剤系粘着剤の場合は、その粘着面が氷水性のために、結露面に対してもある程度の接着力を有するが、水性粘着剤の場合、その中に含まれる乳化剤、増粘剤などの水溶性成分のために粘着面が水に濡れ、被着体との間に薄い水の膜を作るため十分な接着力が生じない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は公害等の問題がある溶剤系粘着剤から無公害の水性粘着剤への転換に役立ち、また近年普及したその他低温物品あるいは表面が結露等により濡れた面への貼付けが可能な水性粘着剤を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

結露面に対する接着性の優れた水性粘着剤という社会的要請に応じて試験検討した結果、

(II)(a) 炭素数が4乃至12のアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル5.0～9.7.9重量%，

を越える場合は充分な保持力が得られない。好ましくは6.0～9.5重量%である。

α，β不飽和カルボン酸とは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等である。好ましくはアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸である。これら単量体の使用量は0.1～1.0重量%で、0.1重量%未満の場合は十分な保持力が得られず、1.0重量%を越える場合は接着力が低下する。好ましくは0.3～5重量%である。

上記単量体と共に組合可能な単量体としてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ステレン、アクリロニトリル、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニルなどを挙げることができる。これら共組合可能な単量体の使用量は2～4.9.9重量%で2重量%未満の場合は十分な保持力が得られず、4.9.9重量%を

(b) α，β不飽和カルボン酸0.1～1.0重量%。

(c) 上記単量体と共に組合可能な他の単量体2～4.9.9重量%。

を組合してなるガラス転移点が-4.0℃以下のアクリル共組合体のエマルジョンを~~固形分~~として1.00重量%に対しポリエチルオキサソリンを5乃至1.00重量%を含むことを特徴とする水性粘着剤組成物が結露面に対する接着力を有することを見い出し、本発明に到達した。

本発明における炭素数が4乃至12のアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとは、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等いう。好ましくはブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等である。共組合体の組合に際し、単量体中の(メタ)アクリル酸エステルが5.0重量%未満の場合は、粘着剤としての充分な接着力が得られず、又9.7.9重量

を越える場合は十分な接着力が得られない。

これらの単量体の組合は、通常の乳化組合法で行う。組合して得られるアクリル共組合体のガラス転移点は-4.0℃以下好ましくは-5.0℃以下であることが必要で、-4.0℃より高溫の場合はタックが得られない。

この乳化組合は、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ラウリル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンセンスルホン酸ソーダなどの乳化剤、過酸化物、アソビスイソアツロニトリルなどの組合開始剤、ブチルメルカプタン、イソプロピルアルコール、メタノール、四塩化炭素などの分子量調節剤、さらに必要に応じ消泡剤、増粘剤、防腐剤などの添加剤を共に水中に分散、乳化して、一般には不活性ガス等通気下で共組合させる。

なお、ガラス転移点は、次の式により決定する。

$$1/T_g = \sum (w_i/T_{gi})$$

ここで、

T_g ：共組合体のガラス転移点(絶対温度表示)

T_{gi} ：単量体成分(i)の単組合体のガラス転移点

特開昭63-317575 (3)

(絶対温度表示)

W1:共重合体中の成分(i)の重量分率

(シェー・ブランドラップラ編、「ポリマー・ハンドブック」、シェー・ウィリー社出版、第2版 (J. Brandrup et al., "Polymer Handbook", J. Wiley, 2nd ed.) 参照

本発明で使用するポリエチルオキサゾリンは、2-エチル-2-オキサゾリンを重合して得られる水溶性ポリマーである。数平均分子量としては300,000以下が好ましい。ポリエチルオキサゾリンの配合量は、アクリル共重合体の固形分100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは10~70重量部で5重量部未満の場合は充分な粘着性が得られず、100重量部を越える場合は粘着力、タックが得られない。

本発明の水性粘着剤組成物には、さらに増粘剤、消泡剤、粘着性付与剤、酸化チタンなどの顔料、可塑剤等を添加、配合しても良い。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説

水でpH 8.5に調製し、ポリアクリル酸ソーダ(ローム&ハーネス社製、商品名ASE-60)を添加して、粘度(ブルックフィールド型粘度計、4スピンドル、6 rpmで測定)を 2×10^4 cpsに調整した。次いで、ポリエチルオキサゾリン(メク化学製XAS-10874)を、第1及び2表に示す割合で添加して水性粘着剤組成物を調製した。

(水性粘着剤組成物の評価)

(i) 粘着試験片の作成

上記のように調製した水性粘着剤組成物を剥離紙に塗布、乾燥した後、上質紙に転写した。1週間養生した後、所定の大きさに裁断して試験片を作成した。

(ii) 粘着力の測定

ステンレス板(SUS304)に上記試験片を貼り付け、JIS-Z-20237の方法で粘着力を測定した。単位は25 mm当たりの荷重です。

(iii) 硝露面粘着力の測定

ステンレス板(SUS304 サイズ 50 mm × 125 mm × 2 mm)を-10 °Cに冷却しその後、23 °C ×

明する。なお、部およびモルは重量基準である。

実施例1~7、比較例1~5

(乳化重合)

第1及び2表に示す組成の単體混合物を次の方法によって乳化重合した。

攪拌機、温度調節器および迴流式冷却器を備えたオートクレーブに水40部、過硫酸アンモニウム0.1部を仕込み、次いで、第1及び2表に示す組成の単體混合物100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.0部、オリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1.0部、水60部を添加したのち、搅拌、乳化してプレエマルジョンを調製した。

このプレエマルジョンを全量オートクレーブに8時間かけて連続的に添加しながら、80 °Cで搅拌して乳化重合させた。その後、更に80 °Cで2時間搅拌を続けて、重合転化率約98%以上とし、アクリル共重合体エマルジョンを得た。

(水性粘着剤組成物の調製)

アクリル共重合体エマルジョンを、アンモニア

6.5%~8%の芳団気に入れる。約3分後に泡が付着したSUS複合面に上記試験片を貼り付け2 kgのロールで圧着し直ちに300 mm/minの速度で剥離試験を行う。単位は25 mm当たりの荷重です。

(iv) ポールタック

粘着性を表す一つの指標であり、JIS-Z-20237の方法で測定した。単位はポールの点で表す。

(v) 保持力

上記試験片をJIS-Z-20237の方法で測定した。単位は落下するまでの時間(時間)で表す。

特開昭63-317575(4)

評価結果

表-1および表-2に実施例を示す。

本発明の実施例1～7はいずれも粘着力、タック、保持力に加え、結露面粘着力も優れた性能を示した。

比較例1は、炭素数が4～12のアルキル基を有するアクリル酸エステルが5.0%未満の場合であり、粘着力、タックが劣る。

比較例2は、前記アクリル酸ニステルが9.7.9%を越える場合であり、保持力が劣る。

比較例3は、不飽和カルボン酸が0.1%未満の場合であり、保持力が劣る。

比較例4は、アクリル共重合体100重量部に対し、ポリエチルオキサゾリンが5重量部未満の場合で結露面粘着力が劣る。

比較例5は、同じくポリエチルオキサゾリンが100重量部を越える場合でタックが劣る。

(説明の効果)

本発明の水性粘着剤組成物は、優れた粘着性能を有し、加えて結露面に対する優れた粘着力を有する。

表-1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
単量体成分							
2-エチルヘキシルアクリレート(%)	75	83	90	83	83	75	75
メチルメタクリレート(%)	23	15	8	16	14	23	23
アクリル酸(%)	2	2	2	1	3	2	2
共重合体のガラス転移点(℃)	-43	-52	-60	-52	-52	-52	-52
ポリエチルオキサゾリン配合量(%) (共重合体100部に対して)	40	40	40	40	40	10	70
水性粘着剤組成物の評価結果							
粘着力(kg/25mm)	1500	1700	1600	1700	1900	1700	1500
結露面粘着力(kg/25mm)	1000	1200	1100	1200	1300	800	1400
タック(N)	9	11	14	13	10	12	6
保持力(時間)	24以上	16	10	12	18	16	18

特開昭63-317575(5)

表 - 2

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
单量体成分					
2-エチルヘキシルアクリレート(%)	48	99	99	83	83
メチルメタクリレート (%)	50	0.5	1	15	15
アクリル酸 (%)	2	0.5	0	2	2
共重合体のガラス転移点 (°C)	-7	-69	-70	-52	-52
ポリエチルオキサゾリン配合量(%) (共重合体100部に対して)	40	40	40	2	130
水性粘着剤組成物の評価結果					
粘着力 (kg/25mm)	300	1900	1900	1600	1300
結締面粘着力 (kg/25mm)	100	1200	1200	100	1200
タック (No.)	1	13	13	13	4
保持力 (時間)	10	0.5	0.5	24以上	24以上

手 続 程 正 本

6. 補正の内容

昭和63年 1月22日

特許庁長官 小川邦夫 聞

1. 事件の表示

特開昭62-151404号

2. 発明の名稱

水性粘着剤組成物

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 同書第4頁第6~7行の「エマルジョン100重量部」を「エマルジョンを固形分として100重量部」に訂正する。

(3) 同書第6頁第8行の「(固形分)」を削除する。

(4) 明細書第4頁第18行の「共重合体(A)」を「共重合体」に訂正する。

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門40番ビル

氏名 (6538) 办理士 山下樹平

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄。

63.1.22
特許庁

特開昭63-317575 (6)

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 炭素数が4乃至12のアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル50～97.9重量%、
(b) α、β不飽和カルボン酸0.1～1.0重量%、
(c) 上記单量体と共に重合可能な他の单量体2～49.9重量%、
を重合してなるガラス転移点が-40℃以下のアクリル共重合体のエマルジョンを固形分として乃至1.0重量部を含むことを特徴とする水性接着剤組成物

特開63-317575 (6)

明和63年2月2日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1. 事件の表示

特願62-151404号

2. 発明の名称

水性接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (417) 日本合成ゴム株式会社

4. 代理人

住所 東京桜港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門40森ビル

氏名 (6538) 井理士 山下 権

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

6. 補正の内容

明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

特許庁
明和63年2月2日

明細書
別紙

特許請求の範囲

(1) (a) 炭素数が4乃至12のアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル50～97.9重量%、
(b) α、β不飽和カルボン酸0.1～1.0重量%、
(c) 上記单量体と共に重合可能な他の单量体2～49.9重量%、
を重合してなるガラス転移点が-40℃以下のアクリル共重合体のエマルジョンを固形分として1.0重量部に対し、ボリエチルオキサザリシン5乃至1.0重量部を含むことを特徴とする水性接着剤組成物